

PAT-NO: JP02004352594A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004352594 A

TITLE: NANOPARTICLE PRODUCTION METHOD, AND NANOPARTICLE  
PRODUCED BY THE METHOD

PUBN-DATE: December 16, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SATO, KEIICHI	N/A
KUWAHATA, SUSUMU	N/A
TORIMOTO, TSUKASA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI SOFTWARE ENG CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2003154977

APPL-DATE: May 30, 2003

INT-CL (IPC): C01G011/02, C01B019/04, C01B021/06, C01B025/08, C01G009/02  
, C01G009/08, C01G011/00, C01G021/21, C01G041/00, C01G045/00  
, C09K011/08, C09K011/54, C09K011/56, C09K011/62, C09K011/66  
, C09K011/67, C09K011/68, C09K011/70, C09K011/74, C09K011/88  
, C09K011/89

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the variation in the quality of monodispersed semiconductor nanoparticles prepared by a size-selective light etching method, and to uniformize the optical properties thereof.

SOLUTION: When the size-selective light etching method is applied to nanoparticles, pH on a size-selective photoetching reaction is controlled, so that the preparation of the monodispersed semiconductor nanoparticles having high reproducibility is made possible.

COPYRIGHT: (C) 2005, JPO&NCIPI

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-352594

(P2004-352594A)

(43) 公開日 平成16年12月16日 (2004.12.16)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO1G 11/02	CO1G 11/02	4G047
CO1B 19/04	CO1B 19/04	4G048
CO1B 21/06	CO1B 19/04	4H001
CO1B 25/08	CO1B 19/04	
CO1G 9/02	CO1B 21/06	
	審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2003-154977 (P2003-154977)	(71) 出願人	000233055
(22) 出願日	平成15年5月30日 (2003.5.30)		日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社
			神奈川県横浜市鶴見区末広町一丁目1番43
		(74) 代理人	100091096
			弁理士 平木 祐輔
		(74) 代理人	100102576
			弁理士 渡辺 敬章
		(74) 代理人	100103931
			弁理士 関口 鶴彦
		(72) 発明者	佐藤 憲一
			東京都品川区東品川4丁目12番7号 日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社内
			最終頁に続く

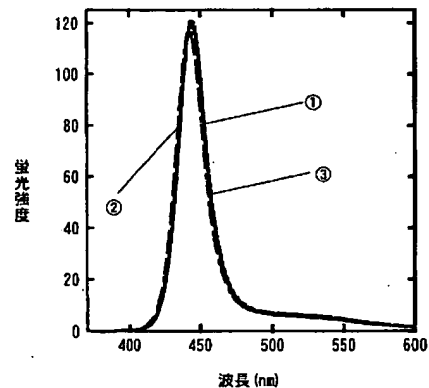
(54) 【発明の名称】 ナノ粒子製造方法及びこの方法によって製造されたナノ粒子

## (57) 【要約】

【課題】 サイズ選択光エッチング法により調製された単分散半導体ナノ粒子の品質のばらつきを抑制し、その光学特性を均一化する。

【解決手段】 ナノ粒子に対してサイズ選択光エッチング法を適用する際に、サイズ選択光エッチング反応時の pH を制御することにより、再現性の高い単分散半導体ナノ粒子の調製が可能となった。

【選択図】 図 4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

サイズ選択光エッチング法を用いたナノ粒子の調製方法において、サイズ選択光エッチング反応時のpH値を制御することを特徴とするナノ粒子製造方法。

## 【請求項2】

前記pH値の制御を、緩衝液を用いて行うことを特徴とする請求項1に記載のナノ粒子製造方法

## 【請求項3】

前記pH値の制御を、pHスタットを用いて行うことを特徴とする請求項1に記載のナノ粒子製造方法

## 【請求項4】

前記ナノ粒子が半導体ナノ粒子であることを特徴とする請求項1乃至3に記載のナノ粒子製造方法

## 【請求項5】

前記ナノ粒子がCdSであり、光エッチング反応時のpH値を6～8に制御することを特徴とする請求項1乃至4に記載のナノ粒子製造方法。

## 【請求項6】

請求項1乃至4に記載のナノ粒子製造方法によって製造された均一な光学特性を有する単分散ナノ粒子。

## 【請求項7】

前記ナノ粒子が、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdMnS、CdSe、CdMnSe、CdTe、CdMnTe、HgS、HgSe、HgTe、InP、InAs、InSb、InN、GaN、GaP、GaAs、GaSb、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、PbS、PbSe、MgTe、AlAs、AlP、AlSb、AlS、Ge、Siから選ばれる半導体ナノ粒子であることを特徴とする請求項6に記載の単分散ナノ粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体ナノ粒子に代表されるナノ粒子の製造方法に関する。特に、粒径のそろった半導体ナノ粒子を再現性よく調製する方法、及びこの方法によって製造された単分散ナノ粒子に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体ナノ粒子は、半値全幅 (the full width at half maximum (FWHM)) の狭い強い蛍光を発することを特徴とし、様々な蛍光色の創製が可能であり、将来の応用用途が極めて多種に及ぶと考えられるため、従来から非常に注目を浴びている材料である。

## 【0003】

粒径が10nm以下の半導体ナノ粒子は、バルク半導体結晶と分子との遷移領域に位置することから、いずれとも異なった物理化学特性を示す。このような領域では、バルク半導体で見られたエネルギーバンドの縮退が解け軌道が離散化し、粒径によって禁制帯のエネルギーの幅が変化するという量子サイズ効果が発現する。この量子サイズ効果の発現により、粒径の増加あるいは減少することに伴って半導体ナノ粒子における禁制帯のエネルギーの幅が、減少あるいは増大することになる。この禁制帯のエネルギー幅の変化は、粒子の蛍光特性に影響を与える。粒径が小さく禁制帯のエネルギー幅の大きいものは、より短波長側の蛍光波長を持ち、粒径が大きく禁制帯のエネルギー幅の小さいものは、より長波長側の蛍光波長を持つ。すなわち、半導体ナノ粒子は、粒径を制御することにより任意の蛍光色を創り出す事が可能な材料として注目されている。

## 【0004】

ところで、半導体ナノ粒子を蛍光材料として利用するためには、粒径の制御を行う必要が

10

20

30

40

50

ある。また、その粒径を単分散化することができれば、半値全幅の狭いスペクトル形状を示す、好ましい蛍光特性をもった半導体ナノ粒子の調製が期待できる。

#### 【0005】

半導体ナノ粒子の製造方法は、粒子の調製と粒径の単分散化に大略される。粒子の調製は、Cd及びX（XはS、Se、Te）の前駆体を等モル量溶解することで簡単に調製することができる。これらは、CdSe、ZnS、ZnSe、HgS、HgSe、PbS、PbSe等における製造についても同様である。ここで、調製された半導体ナノ粒子は、広い粒径分布を示しており、さらにこれらの粒径分布を単分散化する手法が試みられている。まず、化学的手法を用いて粒径分離を精密に行い、特定の粒子サイズの半導体ナノ粒子のみを分離・抽出することで単分散化する方法が挙げられ、これまでに、ナノ粒子の有する表面電荷が粒径によって変化することを利用した電気泳動分離法、粒径による保持時間の差を利用した排除クロマトグラフィー、粒子サイズの違いによる有機溶媒中への分散性の差を利用したサイズ選択沈殿法などが報告されている。

10

#### 【0006】

前記方法は、前駆体同士を混合させることにより調製したナノ粒子を、粒径ごとに分類する手法であるが、その一方で、粒子の調製と粒径の単分散化を同時に行う方法についても報告されている。この代表的なものとして、逆ミセル法が挙げられる。逆ミセル法は、スルホコハク酸ジイソオクチルナトリウム等の両親媒性分子と水をヘプタン等の有機溶媒中に混合し有機溶媒中に逆ミセルを形成させ、逆ミセル中の水相のみで前駆体同士の反応を行う方法である。逆ミセルの大きさは、前記両親媒性分子と水との量比で決定され、大きさを比較的均一に制御することができる。調製される半導体ナノ粒子の大きさは、逆ミセルの大きさに依存するため、比較的粒径のそろった半導体ナノ粒子を調製することが可能となる。また、オストワルド熟成現象を利用することにより粒子の調製と粒径の単分散化を同時に行う方法も報告されている。しかし、前記報告による調製方法は、高い毒性を有する試薬を高温で合成することの特徴としており、安全性の観点から必ずしも優れているとはいえなかった。

20

#### 【0007】

ところで、上記方法とは別の方法として、光触媒反応を利用したサイズ選択光エッチング（size-selective photoetching）法が挙げられる。この方法は、調製された広い粒径分布をもつ半導体ナノ粒子溶液を、金属カルコゲナイド半導体が溶存酸素下で光照射により酸化溶解することを利用し、粒径の単分散化を行う方法である。例えば、CdSナノ粒子を溶存酸素下で光励起を行った場合、励起電子は酸素を還元する還元反応を進行させ、正孔はCdSナノ粒子自身を溶解する酸化反応を進行させる。この光触媒反応は、半導体ナノ粒子が励起される間進行する。すなわち、励起されたすべての半導体ナノ粒子の溶解反応は、照射光の最短波長のエネルギーに応じた禁制帯幅を持つ粒径において終了する。つまり、広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子に、その吸収端の波長よりも短い波長の光を照射することで、粒径の大きな半導体ナノ粒子のみを選択的に光励起し溶解させ、より小さな半導体ナノ粒子へと粒径をそろえていく方法である。この方法は、照射光波長を選択することのみで、任意の粒径において単分散化したナノ粒子を、常温で比較的安全に調製することができる方法である。さらに、光照射時に単色光を用いることで、より精密に単分散化を行うことも可能である。本方法における単分散半導体ナノ粒子の調製方法については、非特許文献1、2等で報告されており、その粒径分布について、光照射前は標準偏差において平均粒径の15%以上にまで及ぶが、光照射後は、照射光波長を476.5nmとした場合、標準偏差（rms）が平均粒径の約6%と非常に狭い粒径分布を持つようになる。

30

40

#### 【0008】

下記非特許文献1、2に基づいたサイズ選択光エッチング法を用いた単分散半導体ナノ粒子の調製は以下のような手順で行われてきた。

まず、ヘキサメタリン酸ナトリウム（0.1mmol）と過塩素酸カドミウム（0.2mmol）の水溶液を1000ml作成し、pH10.3に調整する。その後、溶液中を窒

50

素ガスでバブリングを行い、硫化水素ガス（ $0.2 \text{ mmol}$ ）を激しく攪拌させながら溶液中に注入する。その後、しばらく攪拌を行う。このとき溶液の色は、光学的に透明な無色から光学的に透明な黄色へ変化する。前記半導体ナノ粒子に対してサイズ選択光エッチング法を用いて単分散化を行う。まず、前記のように得られたヘキサメタリン酸により安定化された広い粒径分布を持つ半導体ナノ粒子溶液に、窒素ガスでバブリングを行い、さらに10分間酸素によるバブリングを行う。その後、メチルピオロゲン溶液に $50 \mu\text{mol/l}$ になるように加え、攪拌を行いながら光照射を行う。

#### 【0009】

以上、半導体ナノ粒子を例にして説明したが、半導体ナノ粒子以外のサイズ選択光エッチング法が適用可能なナノ粒子、例えばAg、Auのような金属ナノ粒子や単結晶炭素（ダイヤモンド）ナノ粒子に対して、サイズ選択光エッチング法を適用する際にも本発明は有効である。

又、下記特許文献1～6等の、本発明者が特許出願し、サイズ選択光エッチング法を用いている各種方法にも本発明は好ましく適用される。

#### 【0010】

##### 【非特許文献1】

J. Electrochem. Soc. 145:1964 (1998)

##### 【非特許文献2】

J. Phys. Chem. B. 105:6838 (2001)

#### 【0011】

##### 【特許文献1】

特願2002-87768

##### 【特許文献2】

特願2002-168109

##### 【特許文献3】

特願2002-213599

##### 【特許文献4】

特願2002-240848

##### 【特許文献5】

特願2002-254628

##### 【特許文献6】

特願2003-63131

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、サイズ選択光エッチング法により単分散化を行った半導体ナノ粒子の品質には、大きなばらつきが生じることが発明者らの研究の中で明らかになった。そのばらつきは、半導体ナノ粒子の表面改質を行った場合に顕著に現れることもわかった。ここで、半導体ナノ粒子の表面改質について簡単に述べる。

#### 【0013】

半導体ナノ粒子は、半導体ナノ粒子内部が示すバンドギャップ蛍光のほかに、半導体ナノ粒子内部のエネルギーレベルの禁制帯内に存在するエネルギーレベルから発すると見られる全く別の蛍光を発する。この蛍光を発するエネルギーレベルは、主に半導体ナノ粒子の表面サイトに存在すると考えられている。本来、半導体ナノ粒子の粒径制御による蛍光特性の変化は、バンドギャップ蛍光に現れるため、粒径分布の狭い半導体ナノ粒子の性質を阻害する現象となり、解決すべき課題とされてきた。問題となる前記蛍光は、半導体ナノ粒子の表面改質を行い、表面に由来するエネルギーレベルを除去することで抑制させることができる。これと同時に、半導体ナノ粒子内部が示すバンドギャップ蛍光が発現することとなる。表面改質については、核となる半導体材料に対し、前記半導体材料よりもより広いバンドギャップを持つ半導体材料、無機材料及び有機材料により被覆することにより複層化し、これらの蛍光を抑制する方法が試されている。発明者らは、半導体ナノ粒子表

面に電子供与性基を付与することによる表面改質方法について出願している。

【0014】

サイズ選択光エッチング法により調製された半導体ナノ粒子に対して表面改質を行った場合、粒子の調製時における品質によって、その蛍光特性が大きく変化する。すなわち、蛍光特性の上で再現性のよい粒子の調製を行うためには、調製される粒子の品質を均一化する必要があった。

【0015】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、鋭意研究を進めた結果、そのばらつきの原因として、サイズ選択光エッチング時のpH値が大きく関与していることを見出した。また、一連の反応における最適pH値の範囲は、CdSの場合6～8であるという結論に至った。

10

【0016】

発明者らが従来まで行ってきた非特許文献1、2に基づいた方法では、H<sub>2</sub>Sガス導入時とサイズ選択光エッチング反応進行時にpH値が大きく変化的ることとなっていた。すなわち、同様の実験を繰り返し行った場合、H<sub>2</sub>Sガスを吹き入れた後の段階においては、pH=6～9の間の広い範囲にわたって、また光エッチング反応時についても、pH=5～9の間の広い範囲にわたってpH値が変化していた。さらに、チオール投入後についてもpH=3～5の間の広い範囲のばらつきを見た。

【0017】

そこで、このpH値のばらつきを抑制するため、発明者らは、リン酸緩衝液やpHスタットを用いることによってpHの値を制御することによる半導体ナノ粒子の調製を試みた。その結果、pH値を7～8の間の比較的狭い範囲内で一連の反応を進行させることができた。さらに、本方法による半導体ナノ粒子の調製方法は、品質における再現性の上で非常に優れたものであることもわかった。

20

【0018】

即ち、第1に、本発明はナノ粒子製造方法の発明であり、サイズ選択光エッチング法を用いたナノ粒子の調製方法において、サイズ選択光エッチング反応時のpH値を制御することを特徴とする。

具体的には、前記pH値の制御を、緩衝溶液を用いて行うことや、pHスタットを用いて行うことが好ましい。

30

【0019】

ここで、緩衝液(buffer solution)とは、溶液中の水素イオン指数(pH)の変化に対する緩衝作用が大きい溶液を指す。酢酸など弱酸とその共役塩基の混合溶液は、少量のH<sup>+</sup>又はOH<sup>-</sup>を添加しても、pH変化をわずかに抑え、同様に、弱塩基と共役酸を含む系も同様な作用をもつ。実用的なpH緩衝液には、1)グリシン(pH範囲1.0～4.7)やフタル酸一カリウム(2.2～3.8)、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(7～9)などの弱塩基性溶液に計算量の強酸を加えたもの、2)コハク酸(3.8～6.0)、クエン酸一カリウム(2.1～6.0)、ホウ酸、リン酸の弱酸性の溶液に計算量の強アルカリ希薄溶液を加えたもの、3)酢酸・酢酸ナトリウム系(3.4～6)など共役酸・塩基の等モル濃度の溶液を別々に作り、両者の計算量を混合したもの

40

の3つの型があり、それらを組み合わせて広いpH領域に用いるようにしたものもある。本発明では、このようにして調製できる緩衝液を所望のpH値に合わせて採用できる。

【0020】

又、pHスタット(pH stat)とは、溶液のpHを長時間一定に保つための自動装置である。溶液内の化学変化又は外界の影響によって溶液のpHが変化する傾向のあるとき、pHをあらかじめ決められた一定値に維持する機能を有する。例えば、ガラス電極pHメーターにより溶液のpHを測定し、その値があらかじめ設定したpHと異なるときは自動制御機構が作動し、酸又はアルカリ溶液を入れたビュレットを駆動してpHを設定値にもどすようにはたらく。

50

## 【0021】

本発明のナノ粒子としては、半導体ナノ粒子が好ましく例示される。半導体ナノ粒子の他、サイズ選択光エッチング法が適用可能なナノ粒子、例えばAg、Auのような金属ナノ粒子や単結晶炭素（ダイヤモンド）ナノ粒子に対して、サイズ選択光エッチング法を適用する際にも本発明は有効である。

## 【0022】

第2に、本発明は、単分散ナノ粒子の発明であり、上記第1の本発明のナノ粒子製造方法によって製造された均一な光学特性を有する単分散ナノ粒子である。

ここで、前記ナノ粒子としては、サイズ選択光エッチング法が適用可能なナノ粒子が広く用いられる。具体的には、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdMnS、CdSe、CdMnSe、CdTe、CdMnTe、HgS、HgSe、HgTe、InP、InAs、InSb、InN、GaN、GaP、GaAs、GaSb、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、PbS、PbSe、MgTe、AlAs、AlP、AlSb、AlS、Ge、Si、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、PbTe、Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>、Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>、Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>、Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CuInS<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgTe、AlAs、AlP、AlSb、AlSから選ばれる半導体材料、ダイヤモンド等の炭素材料、Ag、Au等の金属材料のナノ粒子が好ましく例示される。

## 【0023】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明におけるサイズ選択光エッチング法を用いた半導体ナノ粒子の調製方法を述べる。

半導体ナノ粒子は、その体積に対する表面積の割合が極めて大きく、非常に凝集しやすい状態にある。したがって半導体ナノ粒子を安定に存在させるためには、粒子同士の衝突・融合を防ぐための施策が必要になる。これまでに様々な方法が考案されており、大別すると、固体マトリクス及び高分子マトリクス中への取り込みによる半導体ナノ粒子同士の物理的隔離と、粒子表面の金属イオンサイトをこれと高い作形成能を有する低分子有機物で化学修飾することによる粒子表面の不活性化になる。本方法では、後者の考えに基づき、ヘキサメタリン酸を安定化剤として用いる。

## 【0024】

## 【単分散半導体ナノ粒子の調製】

ヘキサメタリン酸ナトリウム（0.1mmol）と過塩素酸カドミウム（0.2mmol）の水溶液を1000ml作成し、さらにpH値調節のためにリン酸水素二ナトリウム（1.0mmol）を加える。その後、溶液中を窒素ガスでバブリングを行い、硫化水素ガス（0.2mmol）を激しく攪拌させながら溶液中に注入する。その後、しばらく攪拌を行う。溶液の色は、光学的に透明な無色から光学的に透明な黄色へ変化する。

## 【0025】

この時、既にヘキサメタリン酸により安定化された半導体ナノ粒子（CdS）が溶液中に存在しているが、前記半導体ナノ粒子は、広い粒径分布を持ち、その標準偏差は平均粒径の15%以上にまでに及ぶ。

## 【0026】

前記のように得られたヘキサメタリン酸により安定化された広い粒径分布を持つ半導体ナノ粒子溶液に、窒素ガスでバブリングを行い、さらに10分間酸素によるバブリングを行う。その後、メチルピオロゲン溶液に50μmol/Lになるように加え、攪拌を行いながら光照射を行いサイズ選択光エッチング法による単分散化を行う。本実施例における光照射は単色光を用いて行うこととし、単色光の波長は、アルゴンイオンレーザーによる457.8nmとした。本方法により、粒子調製から単分散化までの一連の反応において、pH=7~8の最適値での反応を進行させることができた。

## 【0027】

前記単分散化において、溶液中の半導体ナノ粒子は単分散化し、表面改質を行うことで、

照射した単色光及び半導体ナノ粒子の粒径に応じた半値全幅の狭いスペクトルを示すバンドギャップ蛍光を持つようになる。表面改質は以下の手順で行った。

#### 【0028】

##### 〔半導体ナノ粒子の表面改質〕

上記工程で得られた、ヘキサメタリン酸により安定化された単分散半導体ナノ粒子を精製するために、50  $\mu$ Lのメルカプトプロピオン酸(MPA)を加え数時間攪拌させることにより表面修飾を行った。さらに、前記溶液を限外ろ過し、水溶液中のメチルビオロゲン、ヘキサメタリン酸、未反応チオール化合物、光エッチングの際に溶解したイオン等を取り除き、純粋なチオール化合物による安定化半導体ナノ粒子溶液を得た。前記半導体ナノ粒子に対し、さらにフロー洗浄を継続し、最終的に全溶液を取り除いた。その後、0.1 M  $\text{NH}_3 - \text{HCl}$  pH 11 aq. を吸光度が0.5となる濃度まで加え、数日～数週間放置することで、高発光特性を持った半導体ナノ粒子溶液を得た。得られた溶液は光学的に透明な黄色であり、優れた発光特性を持っている。この調製方法における吸光度の経時変化を図1に、蛍光強度の経時変化を図2に示す。

#### 【0029】

##### 〔半導体ナノ粒子の光学特性〕

サイズ選択光エッチング法により調製された半導体ナノ粒子の品質が、表面改質後の蛍光特性に顕著についてはすでに前述した。そこで、前記品質について以下に詳細に説明する。

#### 【0030】

まず、従来の方法におけるサイズ選択光エッチング法により調製された半導体ナノ粒子の、アンモニアによる表面改質を開始して40日経過後における吸収スペクトルを図1に、蛍光スペクトルを図2に示す。ここで、グラフ中のスペクトルに対応するCdSナノ粒子溶液のサイズ選択光エッチング反応におけるpH変化は、表1の通りである。

#### 【0031】

##### 〔表1〕

番号	光エッチング反応のpH領域
①	9.06～8.18
②	8.28～7.51
③	8.27～6.64
④	8.01～6.69
⑤	7.60～6.30
⑥	7.00～5.60

#### 【0032】

一方、緩衝溶液を用いた本発明の方法におけるサイズ選択光エッチング法により調製された、アンモニアによる表面改質を開始して21日経過後におけるCdSナノ粒子の吸収スペクトルを図3に、蛍光スペクトルを図4に示す。ここで、グラフ中のスペクトルに対応するCdSナノ粒子溶液のサイズ選択光エッチング反応におけるpH変化は、表2の通りである。

#### 【0033】

##### 〔表2〕



番号	光エッチング反応のpH領域
①	7.27～7.21
②	7.23～7.19
③	7.23～7.19

## 【0034】

ここで、従来の方法と本発明による方法を比較する。まず、光エッチング反応におけるpHについて、従来の方法においては、pH領域のばらつきがあり、反応進行時においてもpH値が大きく変化していた。しかし、本方法による方法では、領域もほぼ同一であり、反応進行時のpH値変化もほとんど見られない。したがって、本方法により、品質に影響を与えるパラメータであるpHを最適領域に維持することができた。一方、表面改質後の吸収スペクトルと蛍光スペクトルにおいても、従来の方法については、いずれにおいても大きなばらつきが生じるのに対して、本発明の方法については、いずれにおいても均一となっていることがわかる。従って、本発明の方法においてpH値を制御することにより、再現性の高いサイズ選択光エッチング法を用いた単分散半導体ナノ粒子の調製が可能となった。

10

## 【0035】

なお、上記実施例では、半導体ナノ粒子としてCdSを例としたために、pH値を7～8付近に調整したが、他のナノ粒子を用いる場合には、それぞれ最適なpH値の範囲が設定される。即ち、本発明における緩衝溶液については限定されず、ナノ粒子の材料等による様々な条件下での最適pHに応じた材料を選択すればよい。

20

また、pHの制御方法については、緩衝溶液による本方法に限定されない。すなわち、pHスタット等の機械的な操作において行うことも可能である。

## 【0036】

さらに、半導体ナノ粒子の材質においても、特に限定はされない。すなわち、材質が、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdMnS、CdSe、CdMnSe、CdTe、CdMnTe、HgS、HgSe、HgTe、InP、InAs、InSb、InN、GaN、GaP、GaAs、GaSb、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、PbS、PbSe、MgTe、AlAs、AlP、AlSb、AlS、Ge、Si等であるナノ粒子についても同様である。

30

以上のように、本発明においては、様々な実施形態が考えられ、その他すべてにおいて本例示に限定されるものではない。

## 【0037】

## 【発明の効果】

本発明により、サイズ選択光エッチング法により調製された半導体ナノ粒子における調製時ごとの光学特性のばらつきを大幅に抑制することができた。すなわち、光学特性について再現性の高いサイズ選択光エッチング法による単分散化半導体ナノ粒子の調製が可能となった。

40

## 【図面の簡単な説明】

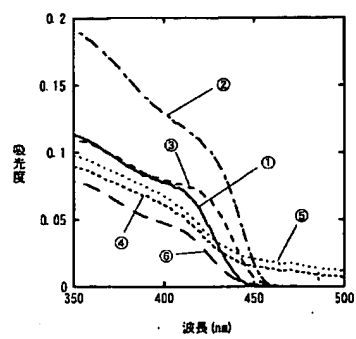
【図1】従来の方法により調製されたCdSナノ粒子の吸収スペクトルである。

【図2】従来の方法により調製されたCdSナノ粒子の蛍光スペクトルである。

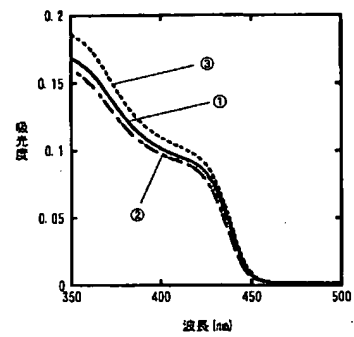
【図3】本発明の方法により調製されたCdSナノ粒子の吸収スペクトルである。

【図4】本発明の方法により調製されたCdSナノ粒子の蛍光スペクトルである。

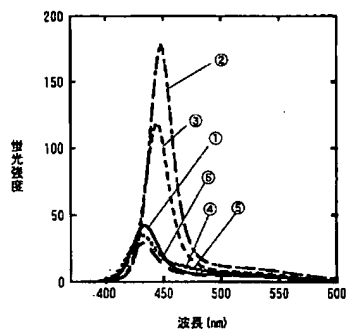
【図 1】



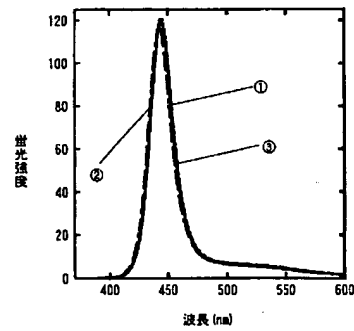
【図 3】



【図 2】



【図 4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C 0 1 G 9/08	C 0 1 B 25/08	A
C 0 1 G 11/00	C 0 1 G 9/02	A
C 0 1 G 21/21	C 0 1 G 9/08	
C 0 1 G 41/00	C 0 1 G 11/00	
C 0 1 G 45/00	C 0 1 G 21/21	
C 0 9 K 11/08	C 0 1 G 41/00	
C 0 9 K 11/54	C 0 1 G 45/00	
C 0 9 K 11/56	C 0 9 K 11/08	A
C 0 9 K 11/62	C 0 9 K 11/54	C P B
C 0 9 K 11/66	C 0 9 K 11/56	C P A
C 0 9 K 11/67	C 0 9 K 11/62	
C 0 9 K 11/68	C 0 9 K 11/66	
C 0 9 K 11/70	C 0 9 K 11/67	
C 0 9 K 11/74	C 0 9 K 11/68	
C 0 9 K 11/88	C 0 9 K 11/70	
C 0 9 K 11/89	C 0 9 K 11/74	
	C 0 9 K 11/88	C P C
	C 0 9 K 11/89	C Q F

(72)発明者 桑畑 進

大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学大学院工学研究科内

(72)発明者 鳥本 司

北海道札幌市北区北11条西10丁目 北海道大学触媒化学研究センター内

Fターム(参考) 4G047 BA01 BA02 BB01 BB03 BB05 BC02 BD03

4G048 AA01 AA07 AB02 AB03 AB04 AC08 AD03 AE05

4H001 CA02 CA04 CF01 XA07 XA08 XA12 XA13 XA15 XA16 XA22

XA25 XA30 XA31 XA33 XA34 XA48 XA49 XA51 XA52 XA74

XA80 XA82